

# PHOSPHORS, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, PHOSPHORESCENT COMPOSITIONS AND ARTICLES MADE BY USING THE SAME

**Patent number:** WO03072681

**Publication date:** 2003-09-04

**Inventor:** ERIYAMA YUICHI (JP); YASUDA HIROYUKI (JP); SAKAKIBARA MITSUHIKO (JP)

**Applicant:** JSR CORP (JP); ERIYAMA YUICHI (JP); YASUDA HIROYUKI (JP); SAKAKIBARA MITSUHIKO (JP)

**Classification:**

**- International:** C07F15/00; C08F8/42; C09K11/06; H01L51/30; H05B33/14; H01L51/50; C07F15/00; C08F8/00; C09K11/06; H01L51/05; H05B33/14; H01L51/50; (IPC1-7): C09K11/06; C08F8/42; H05B33/14

**- european:** C07F15/00N3B; C08F8/42; C09K11/06; H01L51/30D4; H01L51/30M6; H01L51/30M6B; H01L51/30M6D; H05B33/14

**Application number:** WO2003JP02207 20030227

**Priority number(s):** JP20020054227 20020228

**Also published as:**

EP1484381 (A1)  
US2004106006 (A1)  
JP2003253257 (A)

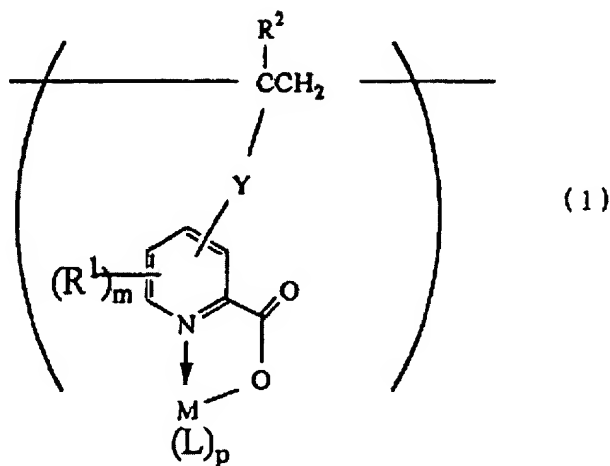
**Cited documents:**

WO0141512  
WO0215645  
US5529853  
US2002022149  
XP002962166

**Report a data error here**

## Abstract of WO03072681

Phosphors characterized by containing in the molecule structural units represented by the general formula (1) and having a molecular weight of 1,000 to 500,000; a process for the production thereof; phosphorescent compositions containing the phosphors; and articles made by using the same: (1) wherein M is a di- to tetra-valent metal atom; R<sup>1</sup> is hydrogen or a monovalent group selected from among halogeno, alkyl, and aryl; R<sup>2</sup> is hydrogen or methyl; Y is a single bond or a carbonyl-containing divalent organic group; L is an organic ligand; m is an integer of 1 to 3; and p is an integer of 1 to 4.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 4 日 (04.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/072681 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 11/06, H05B 33/14, C08F 8/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02207

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-54227 2002 年 2 月 28 日 (28.02.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江利山 祐一 (ERIYAMA, Yuichi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社

内 Tokyo (JP). 安田 博幸 (YASUDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 榎原 満彦 (SAKAKIBARA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大井 正彦 (OHI, Masahiko); 〒101-0052 東京都千代田区神田小川町三丁目6番地1 栄信ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

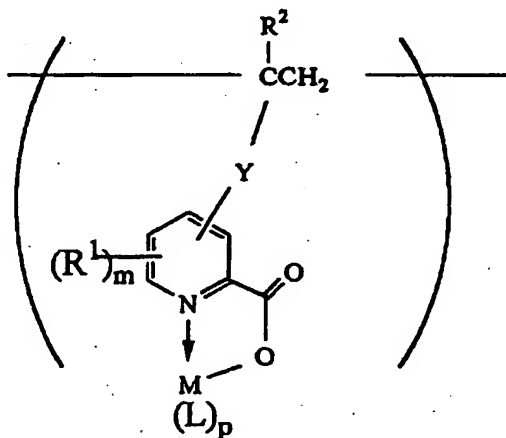
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOSPHORS, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, PHOSPHORESCENT COMPOSITIONS AND ARTICLES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 燐光発光剤およびその製造方法、発光性組成物並びにその応用製品



(1)

(57) Abstract: Phosphors characterized by containing in the molecule structural units represented by the general formula (1) and having a molecular weight of 1,000 to 500,000; a process for the production thereof; phosphorescent compositions containing the phosphors; and articles made by using the same: (1) wherein M is a di- to tetra-valent metal atom; R<sup>1</sup> is hydrogen or a monovalent group selected from among halogeno, alkyl, and aryl; R<sup>2</sup> is hydrogen or methyl; Y is a single bond or a carbonyl-containing divalent organic group; L is an organic ligand; m is an integer of 1 to 3; and p is an integer of 1 to 4.

[続表有]

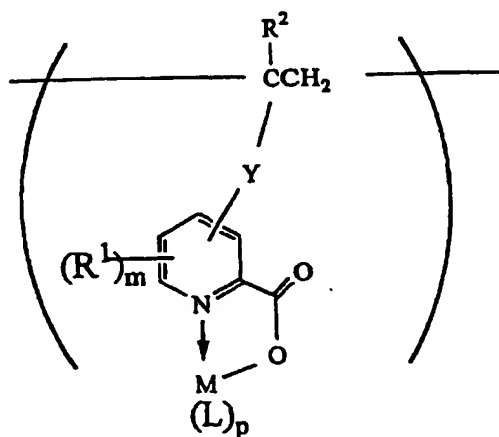
WO 03/072681 A1



## (57) 要約:

下記一般式 (1) で表される構造単位を分子中に含有し、分子量が 1,000 ~ 500,000 であることを特徴とする燐光発光剤およびその製造方法が開示されていると共に、そのような化合物を含有する発光性組成物およびその応用製品が開示されている。

## 一般式 (1)



(式中、Mは2~4価の金属原子を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基から選ばれる1価の基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子もしくはメチル基を示し、Yは単結合もしくはカルボニル基を含む2価の有機基を示し、Lは有機配位子を示す。mは1~3の整数であり、pは1~4の整数である。)

## 明 細 書

燐光発光剤およびその製造方法、発光性組成物並びにその応用製品

### 技 術 分 野

本発明は、燐光発光剤およびその製造方法、発光性組成物並びにその応用製品に関するものであり、さらに詳しくは、インクジェット法によって製造される有機エレクトロルミネッセンス素子の材料として好適に用いることができる燐光発光剤およびその製造方法、この燐光発光剤を含有してなる発光性組成物並びにその応用製品に関する。

### 背 景 技 術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）は、薄型化が可能であること、直流電圧によって駆動することが可能であること、自己発光素子であるため視野角が広くて視認性が高いこと、応答速度が速いことなどの優れた特性を有することから、次世代の表示素子として期待されており、その研究が活発に行われている。

そのような有機EL素子としては、陽極と陰極との間に有機材料よりなる発光層が形成された単層構造のもの、陽極と発光層との間に正孔輸送層を有する構造のもの、陰極と発光層との間に電子輸送層を有するものなどの多層構造のものが知られており、これらの有機EL素子は、いずれも、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、発光層において再結合することによって発光するものである。

かかる有機EL素子において、発光層や正孔輸送層などの有機材料層を形成する方法としては、有機材料を真空蒸着によって形成する乾式法、有機材料が溶解されてなる溶液を塗布して乾燥することによって形成する湿式法が知られている。これらのうち、乾式法においては、工程が煩雑で大量生産に対応することが困難であり、また、面積の大きい層を形成するには限界がある。これに対して、湿

式法においては、工程が比較的簡単で大量生産に対応することが可能であり、例えば、インクジェット法により、高精度で大面積の大きい有機材料層を容易に形成することができ、これらの点で、湿式法は乾式法に比較して有利である。

一方、有機EL素子を構成する有機材料層においては、発光輝度と発光効率が高いことが要求され、従来、種々の材料よりなるものが知られており、最近においては、燐光発光性の有機イリジウム化合物または有機オスミウム化合物を発光分子として含有する有機材料層が提案されている（WO 00/70655公報）。この有機材料層は、低分子の有機イリジウム化合物または有機オスミウム化合物のみよりなるもの、或いはこれらの化合物と、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルや4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ〕ビフェニル等の正孔輸送材料とからなるものである。

また、MRS 2000 Fall Meeting (November 27 - December 1, 2000 Boston, Massachusetts, USA) においては、低分子イリジウム化合物とポリビニルカルバゾールとオキサジアゾールとからなる発光材料が提案されている。しかしながら、いずれの材料もインクジェット法などの湿式法によって発光層を形成した場合、発光輝度および発光効率において十分な性能を満足するものではない。

### 発 明 の 開 示

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものである。

本発明の第1の目的は、インクジェット法などの湿式法による発光層の形成が容易で、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる燐光発光剤を提供することにある。

本発明の第2の目的は、インクジェット法などの湿式法による発光層の形成が容易で、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる燐光発光剤の製造方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、発光輝度および発光効率が共に高い有機エレクトロル

ミネッセンス素子が得られる発光性組成物を提供することにある。

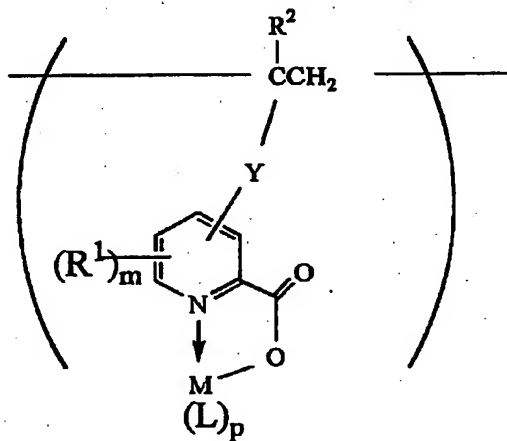
本発明の第4の目的は、発光輝度および発光効率が共に高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定構造単位を有する高分子金属錯体が燐光発光剤として優れた特性を有し、さらに湿式法による有機エレクトロクロミック素子の形成に適した溶液特性と優れた発光特性とを有することを見だし、本発明を完成するに至った。

本発明の燐光発光剤は、下記一般式(1)で表される構造単位を分子中に含有し、分子量が1,000~500,000であることを特徴とする。

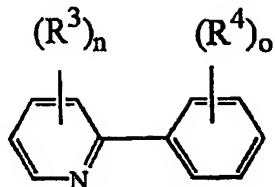
一般式(1)



(式中、Mは2~4価の金属原子を示し、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基から選ばれる1価の基を示し、 $R^2$ は水素原子もしくはメチル基を示し、Yは単結合もしくはカルボニル基を含む2価の有機基を示し、Lは有機配位子を示す。mは1~3の整数であり、pは1~4の整数である。)

本発明の燐光発光剤は、分子中に含有されてなる一般式(1)で表される構造単位のうちの少なくとも一つが、一般式(1)において有機配位子を示すLが下記一般式(2)で表される有機配位子を有するものであることを特徴とする。

一般式 (2)



(式中、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基を示す。 $n$  および  $o$  は、それぞれ独立に、1～5の整数である。)

本発明の燐光発光剤は、前記一般式 (1) において金属原子を示す  $M$  が、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Ir$ 、 $Ru$ 、 $Os$ 、 $Re$  よりなる群から選ばれた金属原子であることを特徴とする。

本発明の燐光発光剤は、前記一般式 (1) で表される構造単位と、 $N$ -ビニルカルバゾール由来の構造単位と、ビニル置換-1-オキサ-3,4-ジアゾール由来の構造単位とを有することを特徴とする。

本発明の燐光発光剤の製造方法は、前記の燐光発光剤を製造するための方法であって、

ピコリン酸構造含有重合体と、金属錯体とを反応させることを特徴とする。

本発明の燐光発光剤の製造方法は、金属錯体が、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Ir$ 、 $Ru$ 、 $Os$ 、 $Re$  よりなる群から選ばれた金属原子を中心金属とする金属錯体であることを特徴とする。

本発明の発光性組成物は、前記の燐光発光剤および有機溶剤を含有することを特徴とする。

本発明の発光性組成物は、有機エレクトロルミネッセンス素子用に用いられることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極層と、前記の燐光発光剤を含有する材料から得られる発光層と、陰極層とを有することを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極層と、正孔輸送層と、銅フタロシアニン層と、発光層とがこの順に積層されてなるものであることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記の発光性組成物よりなる発光層を有することを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層を形成すべき基体の表面に、前記の発光性組成物を塗布して加熱処理することにより発光層を形成する工程を経ることによって得られるものであることを特徴とする。

#### 〔発明の実施の形態〕

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の燐光発光剤は、上記一般式（１）で表される構造単位を含有することを特徴とする。この燐光発光剤は、分子中に含有されてなる一般式（１）で表される構造単位のうちの少なくとも一つが、一般式（１）において有機配位子を示すＬが上記一般式（２）で表される有機配位子を有するものであることが好ましい。

一般式（１）の構造単位は、燐光発光剤の分子中において末端もしくは主鎖中に含まれるものであり、末端および主鎖の両方にあってもよい。

また、本発明の燐光発光剤の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」と略記する。）により分析し、ポリスチレン換算で求めた重量平均分子量が１，０００～５００，０００であり、好ましくは１，０００～１００，０００、更に好ましくは３，０００～５０，０００である。

重量平均分子量が１，０００未満である場合、および５００，０００を超える場合には、塗布性が低下するため好ましくない。

一般式（１）において、Mは、原子価が２～４の金属原子を示している。具体的には、Mは、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Os、Reから選ばれる金属原子であり、これらの金属原子のうち、Ir、Os、Ptが好ましい。

R<sup>1</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基から選ばれる１価

の置換基である。

$R^1$  に係るハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、アルキル基が挙げられる。

$R^1$  に係るアルキル基としては、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状、分枝状、環状の炭化水素基が挙げられる。

$R^1$  に係るアリール基としては、炭素数 4 ～ 14 の芳香環、もしくはヘテロ原子含有の不飽和環状化合物から誘導される 1 価の有機基が挙げられる。

$R^2$  は、水素原子もしくはメチル基を示す。

Y は、単結合もしくはカルボニル基を含む 2 価の有機基を示し、また、L は、有機配位子を示す。

m は 1 ～ 3 の整数、p は 1 ～ 4 の整数であり、これらの m および p は、各々、金属原子 M の原子価との関係において安定配位数を満足し、一般式 (1) の構造単位が中性錯体構造を有するものとなるように選ばれる。

ここで、金属原子 M に係る原子価と、有機配位子 L の数 p との関係は、金属原子の最外殻電子数が 16 もしくは 18 になるように選ばれる。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などを挙げることができる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基を挙げることができる。

ヘテロ原子含有の不飽和環状化合物の具体例としては、チオフェン、ピロール、フラン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、オキサゾール、オキサジアゾールなどを挙げることができる。

L は、有機配位子であり、金属原子 M に対して配位性を有する有機化合物から選ばれ、好ましくは一般式 (2) で表されるオルトメタレーション型配位子であるフェニルピリジン誘導体から適宜選ばれる。

一般式 (2) において、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基から選ばれる基を示し、 $R^3$  と  $R^4$  とは同一であっても異なってもよい。

nおよびoは、それぞれ独立に、1～5の整数であり、一般式(1)の構造単位が、金属原子Mの原子価と安定配位数を満足する中性錯体構造を有するものとなるように選ばれる。

有機配位子の具体例としては、トリアルキルアミン、トリアリールアミン、ピリジン、キノリン、オキサゾール、トリアルキルフォスフィン、トリアリールフォスフィンなどの中性の単座有機配位子、メトキシド、t-ブトキシド、フェノキシド等のアルコキシド類、アセテート、トリフルオロアセテート等のカルボキシレート類などの1価の有機配位子、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等のβ-ジケトン類、エチレンジアミン、ジピリジル等のジアミン類、9-ヒドロキシキノリン、ピコリン酸、サリチル酸などの2座以上の有機配位子、および一般式(2)の構造単位を有するフェニルピリジン誘導体を挙げることができる。

これらの有機配位子は、1種単独でもしくは2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの有機配位子のうち、フェニルピリジン誘導体は、フェニル基上においてピリジン環との結合部位に対してオルト位に位置する水素原子と、金属原子との反応により脱水素が起きやすく、その結果、フェニル基上におけるオルト位の炭素原子と金属原子とがシグマ結合で配位すると同時に、ピリジン環上の窒素原子が金属原子と配位するオルトメタレーション型のキレート剤として働くことから、燐光発光剤を安定化すると同時に燐光波長と強度とを制御するために好ましく導入される。

フェニルピリジン誘導体の具体例としては、2-フェニルピリジン、2-ビフェニルピリジン、2-(2, 6-ジメチルフェニル)フェニルピリジン、2-フェニル-4-(N, N-ジメチルアミノ)ピリジン、2-フェニル-4-ピロリジノピリジン、2-フェニル-4-(N, N-ジフェニルアミノ)ピリジン、フェニル-4-メチルピリジン、2-フェニル-4, 6-ジメチルピリジン、2-(2-フルオロフェニル)ピリジン、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)ピリジン、2-(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ピリジン、2-(2, 3, 4

、5-テトラフルオロフェニル)ピリジン、2-フェニル-4-メチルピリジン、2-(2-フルオロフェニル)-4-メチルピリジン、2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジン、2-(2,3,4-トリフルオロフェニル)-4-メチルピリジン、2-(2-ナフチル)ピリジン、2-フェニルキノリン、2-ベンゾイルピリジン、7,8-ベンゾキノリン、9-アントラニルピリジン、2-(2-フルオレニル)ピリジン、2-(2-(9,10-ジメチル)フルオレニル)ピリジン、2-(2-(9,10-ジヘキシル)フルオレニル)ピリジン、2-(2-(9,10-ジオクチル)フルオレニル)ピリジンを挙げることができる。

このような燐光発光剤は、燐光のピーク波長が440～700nmの範囲にあるものである。

ここに、有機EL素子としては、発光波長が440～700nmの範囲と、本発明の燐光発光剤の燐光のピーク波長と同じ範囲にあるものが好適に用いられている。

そして、本発明の燐光発光剤は、2段階の工程を経ることによって製造される。

第1段階目の工程においては、ラジカル重合開始剤および有機溶剤の存在下、不活性ガス雰囲気下において、不飽和ピコリン酸誘導体を単独もしくは他の不飽和化合物よりなる共重合成分と重合、共重合することにより、不飽和ピコリン酸誘導体由来する構造単位を含むピコリン酸含有重合体よりなる高分子(以下、「ピコリン酸含有高分子」ともいう。)を製造する。

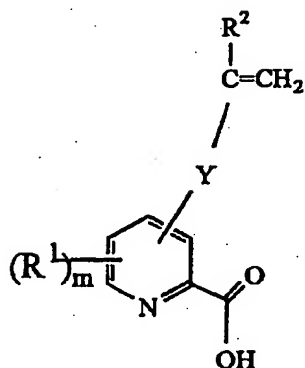
このピコリン酸含有高分子中における不飽和ピコリン酸誘導体由来する構造単位の含有量は、全構造単位100モルに対して、0.1～100モル%であり、好ましくは1～50モル%、より好ましくは3～10モル%である。

第2段階目の工程においては、第1段階目の工程において得られたピコリン酸含有高分子に対して、金属錯体を反応させることにより、一般式(1)の構造単位を分子中に含む燐光発光剤を製造する。

不飽和ピコリン酸誘導体としては、下記一般式(3)に示すビニル基含有化合

物を用いることができる。

一般式 (3)



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基から選ばれる1価の基を示し、R<sup>2</sup> は水素原子もしくはメチル基を示し、Yは単結合もしくはカルボニル基を含む2価の有機基を示し、mは1～3の整数である。)

一般式 (3) で表されるビニル基含有化合物の具体例としては、3-ビニルピコリン酸、4-ビニルピコリン酸、5-ビニルピコリン酸、3-ビニル-4-メチルピコリン酸、3-ビニル-4, 6-ジメチルピコリン酸、3-メタクリロキシピコリン酸、3-スチリルピコリン酸、3-(p-ビニルフェニルメトキシ)ピコリン酸などを挙げる事ができる。

また、共重合成分としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類、ビニルカルバゾール類、スチリルオキサジアゾール類などを挙げる事ができる。

共重合成分の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ビフェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、2-スチリル-5-フェニル-1-オキサ-3, 4-ジアゾール、2-スチ

リルフェニル-5-フェニル-1-オキサ-3,4-ジアゾール、2-スチリル-5-フェニル-1-オキサ-3,4-ジアゾール、2-(p-スチリルフェニル-5-(p-ブチルフェニル))-1-オキサ-3,4-ジアゾールなどを挙げるができる。これらの中では、スチレン類、ビニルカルバゾール類、スチリルオキサジアゾール類が好ましく用いられる。

第2段目の工程に係る反応は、ピコリン酸含有高分子と、金属原子M (Mは、2~4価の金属原子) の金属錯体とを、不活性ガス雰囲気下、有機溶剤中で混合した後、50~300℃の温度範囲で1~12時間加熱反応させるものである。

この反応により、第1段目の工程で得られたピコリン酸含有高分子中のピコリン酸に係る部位が金属錯体と反応し、これにより、本発明の燐光発光剤が得られる。

これらの反応系においては、不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスなどが用いられ、有機溶剤としては、大気圧下での沸点が50~300℃の有機化合物が用いられる。

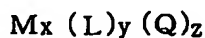
有機溶剤の具体例としては、ブタノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、などのアルコール類や、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エトキシプロピレングリコールアセテート、γ-ブチロラクトンなどのエステル類、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類を挙げるができる。

有機溶媒は重合体の溶解性に基づき前述の中から適宜選択されるが、芳香族炭化水素類、アミド類、エーテル類、ケトン類が好適に用いられる。

金属錯体としては、中心金属としてPd、Pt、Rh、Ir、Ru、Os、Reから選ばれる金属原子を有する低分子金属錯体が用いられ、好ましくは中心金属がIr、Os、Ptである低分子金属錯体が用いられる。

このような金属錯体として、下記一般式(4)で表される単核錯体もしくは複核錯体を挙げることができる。

一般式(4)



(式中、Mは2～4価の金属原子を示し、Lは有機配位子を示し、Qはその一部もしくは総てがピコリン酸含有高分子との反応により脱離する配位子を示す。xは1～4の整数であり、yおよびzは、それぞれ独立に、0～8の整数である。)

一般式(4)において、Mは、原子価が2～4価の金属原子を示している。具体的には、Mは、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Os、Reから選ばれる。

Lは、一般式(1)と同様に、有機配位子を示し、金属原子Mに対して配位性を有する有機化合物から選ばれる。

Qは、その一部もしくは総てがピコリン酸含有高分子との反応により脱離する配位子を示している。具体的には、Qは、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシド基、アルキル基、アセチルアセトナート基、カルボニル基などの1価以上の配位子から選ばれる。

xは1～4の整数であり、yおよびzは、それぞれ独立に、0～8の整数である。

本発明の燐光発光剤を製造するための方法は、以上の方法に限定されるものではなく、例えば不飽和ピコリン酸誘導体と金属錯体とを予め反応させることによって不飽和ピコリン酸誘導体を配位子とする金属錯体を合成し、これをラジカル重合もしくは共重合成分と共重合する手法を用いることができる。

このような燐光発光剤は、前記一般式(1)で表される構造単位と共に、N-

ビニルカルバゾール由来の構造単位と、ビニル置換-1-オキサ-3,4-ジアゾール由来の構造単位とを有するものであることが好ましい。

本発明の発光性組成物は、前述の燐光発光剤および有機溶剤を含有することを特徴とする組成物であり、有機エレクトロルミネッセンス素子用に好適に用いられる。

有機溶剤としては、本発明の燐光発光剤の製造において用いることのできる有機溶剤を用いることができる。

本発明の発光性組成物を構成する有機溶剤として好適なものを例示すると、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルアセテート、シクロヘキサンなどを挙げることができる。

本発明の発光性組成物は、燐光発光剤、有機溶剤を必須成分とするが、塗布性、発光色相、密着性などの特性を調整する目的で、これら以外に芳香族アミン類、カルバゾール類などの正孔輸送性の化合物、オキサジアゾール類、ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの電子輸送性の化合物、及び正孔輸送性と電子輸送性の化合物の共重合体を加えることができる。

以下、本発明の応用製品の一つである有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

図1は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す断面図である。

この有機EL素子は、透明基板1上に陽極層2が設けられている。そして、この陽極層2上には、正孔輸送層3が設けられている。さらに正孔輸送層3上には、銅フタロシアニン層4が設けられている。そして、当該銅フタロシアニン層4上には、発光層5が設けられ、その発光層5上には、電子注入層6が設けられている。この電子注入層6上には、陰極層7が設けられている。この陰極層7は、電子注入電極層とも呼ばれる。そして、陽極層2および陰極層7は、直流電源10に接続されている。

透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂基板または石英ガラス基板等を用いることができる。

陽極層 2 は、ホール注入電極層とも呼ばれ、好ましくは、例えば 4 eV 以上の仕事関数の大きい材料よりなるものが用いられる。ここで、仕事関数とは、固体から真空中に電子を取り出すのに要する最小限の仕事の大きさをいう。

陽極層 2 としては、例えば、ITO (Indium Tin Oxide) 膜、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) 膜、酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) 膜、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 膜等を用いることができる。

正孔輸送層 3 は、正孔注入層とも呼ばれ、正孔を効率よく発光層 5 に供給するために設けられたものであり、陽極 2 から正孔 (ホール) を受け取って、銅フタロシアニン層 4 を介して発光層 5 まで輸送する層である。

正孔輸送層 3 を構成する材料としては、芳香族系ポリマー、好ましくは、PEDOT (Poly(3,4)-ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate) を用いることができる。その他、この正孔輸送層 3 として、1,1-ビス(4-ジ-*p*-アミノフェニル)シクロヘキサン、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体等を用いることもできる。

銅フタロシアニン層 4、即ち CuPC からなる層を正孔輸送層 3 と発光層 5 の間に設けることによって、正孔輸送層 3 と発光層 5 の間のエネルギー障壁を縮小することができる。これにより、発光層 5 への正孔注入がスムーズに行なわれるようになり、正孔輸送層 3 と発光層 5 のエネルギーマッチングを容易に取ることができる。

従って、このような銅フタロシアニン層 4 を有する有機 EL 素子は、長寿命化が実現され、発光効率が高く、優れた耐久性を有するものとなる。

発光層 5 は、電子とホールが結合して、その結合エネルギーが光として放射される層である。この発光層 5 を構成する材料として、本発明の燐光発光剤を含有する材料を用いることができる。

このような発光層 5 は、例えば発光層 5 を形成すべき基体の表面に、本発明の発光性組成物を塗布して加熱処理することにより形成することができる。

電子注入層 6 は、陰極層 7 から電子を受け取って発光層 5 まで輸送する層である。

電子注入層 6 を構成する材料としては、バソフェナントロリン系材料 (BPCs) が好適に用いられ、その他、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体等を用いることもできる。

陰極層 7 としては、例えば、4 eV 以下の仕事関数の小さい材料よりなるものが用いられる。

具体的に、陰極層 7 を構成する材料としては、例えばアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜等が挙げられる。

このような構成の有機 EL 素子においては、直流電源 10 により、陽極層 2 と陰極層 7 との間に直流電圧が印加されると、発光層 5 が発光し、この光は陽極層 2 および透明基板 1 を介して放射される。

特に、この有機 EL 素子には正孔輸送層 3 と発光層 5 の間に銅フタロシアニン層 4 が設けられているため、正孔輸送層 3 と発光層 5 の間のエネルギー障壁が縮小され、発光層への正孔注入がスムーズに行なわれるようになる。このため、この有機 EL 素子は、高い発光効率と優れた耐久性を発揮することになる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す。

##### [符号の説明]

- 1 透明基板
- 2 陽極層
- 3 正孔輸送層
- 4 銅フタロシアニン層
- 5 発光層
- 6 電子注入層
- 7 陰極層

## 10 直流電源

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### < 3-ビニルピコリン酸の合成例 >

3-ヒドロキシピコリン酸25gと、500mlのメタノールとよりなる溶液を環流した状態で塩化水素ガスを5時間吹き込み、窒素バブリングにより塩化水素を除いた後、減圧下でメタノールを除去して得られる3-ヒドロキシピコリン酸メチルエステルの塩酸塩を水に溶解し、炭酸水素ナトリウムで中和、析出固体を濾過、乾燥することにより、20gの白色固体として3-ヒドロキシピコリン酸メチルエステルを単離した。

次に、得られた3-ヒドロキシピコリン酸メチルエステル20gと、塩化メチレン200gと、トリエチルアミン30gとよりなる溶液を0℃に冷却し、この溶液に無水トリフルオロメタンスルホン酸40gを15分かけて滴下した後、室温で3時間攪拌した。得られた溶液を塩化メチレンで希釈後、水洗し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エバポレートすることで3-トリフルオロメタンスルフォキシピコリン酸メチルエステル22gを得た。

さらに、3-トリフルオロメタンスルフォキシピコリン酸メチルエステル22gに対して、トリブチルビニルスズと、塩化リチウムと、パラジウムジクロロビス(トリフェニルホスフィン)と、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールと、ジメチルホルムアミドとよりなる溶液を混合し、窒素気流下において、100℃で3時間加熱攪拌した。この反応溶液を冷却後、ヘキサンで希釈後、水洗し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレートし、シリカゲルクロマトグラフィで精製後、マイクロ蒸留することで3-ビニルピコリン酸メチルエステル15gを得た。

得られた3-ビニルピコリン酸メチルエステル15gと、メタノール200gと、水10gと、炭酸カリウム2gとよりなる溶液を3時間環流後、0.1規定

塩酸で中和した後にエバポレートし、その後、メタノールから再結晶することで3-ビニルピコリン酸10gを得た。

#### <ピコリン酸含有高分子の調製例1>

窒素置換したフラスコに、3-ビニルピコリン酸2.0g (0.013モル)と、2-(p-スチリルフェニル-5-(p-t-ブチルフェニル)-1-オキサ-3,4-ジアゾール)2.5g (0.007モル)と、N-ビニルカルバゾール4.7g (0.024モル)と、アゾビスバレロニトリル0.18gと、ジメチルホルムアミド21gとを加え、80℃で5時間加熱攪拌した。得られた反応溶液を1リットルのメタノール中に注ぎ、再沈殿精製することで白色粉末を得た。

得られた反応生成物は、<sup>1</sup>H-NMRより、3-ビニルピコリン酸と、2-(p-スチリルフェニル-5-(p-t-ブチルフェニル)-1-オキサ-3,4-ジアゾール)と、N-ビニルカルバゾールとがモル比3:1.4:5.6で共重合してなる共重合体であることを確認した。

得られた共重合体の重量平均分子量をGPCにより求めたところ、23,000であった。この共重合体を「ピコリン酸含有高分子(1)」とする。

#### <金属錯体の調製例1>

塩化イリジウム(III)水和物2.9g (10ミリモル)と、フェニルピリジン3.50g (22.6ミリモル)と、含水メトキシエタノール100gとを混合し、窒素気流下において、120℃で10時間加熱攪拌した。得られた溶液を冷却し、析出した結晶を濾別、真空乾燥することでクロロビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)ダイマー5.41g (5.1ミリモル)を得た。この金属錯体を「金属錯体(1)」とする。

#### <金属錯体の調製例2>

塩化イリジウム(III)水和物2.9g (10ミリモル)と、(2-(2,4-ジフルオロ)フェニル-4-メチルピリジン)4.63g (22.6ミリモル)含水メトキシエタノール100gとを混合し、窒素気流下において、120℃で10時間加熱攪拌した。得られた溶液を冷却し、析出した結晶を濾別、真空乾

燥することでクロロビス（2-（2，4-ジフルオロ）フェニル-4-メチルピリジン）イリジウム（III）ダイマーを得た。この金属錯体を「金属錯体（2）」とする。

#### < 燐光発光剤の製造例 1 >

ピコリン酸含有高分子（1）2.0g と、金属錯体（1）0.15g と、炭酸水素ナトリウム0.5g と、テトラヒドロフラン50ミリリットルとからなる溶液を窒素気流下において、6時間環流した後、冷却し、メタノールで再沈殿、精製することにより、一般式（1）において $R^1$  および $R^2$  が共に水素原子、Yが単結合、MがIr、pが2であり、Lがオルトメタレート配位したフェニルピリジンである燐光発光剤を得た。この燐光発光剤を「燐光発光剤（1）」とする。

得られた燐光発光剤（1）のクロロホルム溶液は、緑色の燐光スペクトルを示した。

#### < 燐光発光剤の製造例 2 >

前駆体高分子（1）2.0g と、金属錯体（2）0.3g と、炭酸水素ナトリウム0.5g と、テトラヒドロフラン50ミリリットルとからなる溶液を窒素気流下において、6時間環流後冷却し、メタノールで再沈殿、精製することにより、一般式（1）において $R^1$  および $R^2$  が共に水素原子、MがIr、pが2であり、Lがオルトメタレート配位した2-（2，4-ジフルオロ）フェニル-4-メチルピリジンである燐光発光剤を得た。この燐光発光剤を「燐光発光剤（2）」とする。

得られた燐光発光剤（2）のクロロホルム溶液は、青色の燐光スペクトルを示した。

以下に、得られた燐光発光剤（1）～燐光発光剤（2）を、各々、発光剤として用いた有機EL素子の製造方法と評価結果を示す。

#### < 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造例 >

燐光発光剤（1）および燐光発光剤（2）の各々に対して、シクロヘキサノン を添加、溶解させることにより、発光剤濃度5重量%の発光性組成物（A-1）～発光性組成物（A-2）を調合した。

また、比較のため、ピコリン酸含有高分子（１）の５重量％のシクロヘキサノン溶液を調合した。この組成物を「組成物（Ｂ－１）」とする。

次いで、表面にITO膜が形成された５ｃｍ角のガラス基板上に、PEDT（商品名：「バイエルP8000」（バイエル薬品株式会社製））の５重量％溶液を塗布した。この溶液が塗布されたガラス基板を１５０℃で３０分間にわたって加熱し、さらに、このガラス基板上に銅フタロシアニンを蒸着した。

そして、発光性組成物（Ａ－１）～発光性組成物（Ａ－２）および組成物（Ｂ－１）を銅フタロシアニンを蒸着したガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布した。この際、いずれの組成物も塗布性は良好であることが確認された。

次いで、塗布後１０分間にわたって１２０℃に加熱することにより発光層を形成した。

このようにして形成した発光層の上に、バソフェナントロリンとCsをモル比が１：３となるように蒸着することにより、電子注入層を形成し、さらに、電子注入層上に、カソードとなるアルミニウム電極を１００nm積層し、その後、ガラスで封止することにより、有機EL素子（１）～有機EL素子（２）および比較用素子（１）を完成させた。

ここに、有機EL素子（１）は、発光性組成物（Ａ－１）よりなる発光層を備えた有機EL素子であり、有機EL素子（２）は、発光性組成物（Ａ－２）よりなる発光層を備えた有機EL素子であり、比較用素子（１）は、発光性組成物（Ｂ－１）よりなる発光層を備えたEL素子である。

このようにして作製した有機EL素子（１）、有機EL素子（２）および比較用素子（１）に対し、ITO膜をアノードとし、アルミニウム膜をカソードとして７Vの直流電圧を印加することにより、発光させ、発光色とその発光輝度を評価した。

その結果、有機EL素子（１）は緑色のエレクトロルミネッセンス発光、有機EL素子（２）は青色のエレクトロルミネッセンス発光を示し、発光輝度は、１００～５００cd/m<sup>2</sup>であった。

これに対して、比較用素子（１）においては発光が観察されなかった。

### 発 明 の 効 果

本発明の燐光発光剤によれば、インクジェット法などの湿式法による発光層の形成が容易で、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。この燐光発光剤を用いて湿式法により有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を形成した場合には、良好な塗布性と優れた発光輝度が得られ、また、広い範囲の発光を得ることができる。

本発明の燐光発光剤によれば、インクジェット法などの湿式法による発光層の形成が容易で、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる燐光発光剤を製造することができる。

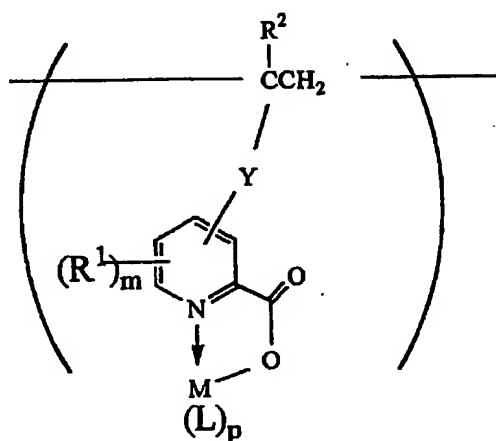
本発明の発光性組成物は、上記の燐光発光剤を含有してなるものであることから、発光輝度および発光効率が共に高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

本発明の応用製品である有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記の燐光発光剤を含有する材料よりなる発光層を有するものであることから、優れた発光輝度および発光効率が得られる。

## 請 求 の 範 囲

〔1〕 下記一般式（1）で表される構造単位を分子中に含有し、分子量が1,000～500,000であることを特徴とする燐光発光剤。

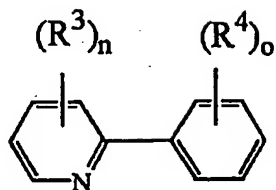
一般式（1）



（式中、Mは2～4価の金属原子を示し、 $\text{R}^1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基から選ばれる1価の基を示し、 $\text{R}^2$ は水素原子もしくはメチル基を示し、Yは単結合もしくはカルボニル基を含む2価の有機基を示し、Lは有機配位子を示す。mは1～3の整数であり、pは1～4の整数である。）

〔2〕 分子中に含有されてなる一般式（1）で表される構造単位のうちの少なくとも一つが、一般式（1）において有機配位子を示すLが下記一般式（2）で表される有機配位子を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の燐光発光剤。

一般式 (2)



(式中、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基を示す。 $n$  および  $o$  は、それぞれ独立に、1～5の整数である。)

〔3〕前記一般式 (1) において金属原子を示す  $M$  が、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Ir$ 、 $Ru$ 、 $Os$ 、 $Re$  よりなる群から選ばれた金属原子であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の燐光発光剤。

〔4〕前記一般式 (1) で表される構造単位と、 $N$ -ビニルカルバゾール由来の構造単位と、ビニル置換-1-オキサ-3,4-ジアゾール由来の構造単位とを有することを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の燐光発光剤。

〔5〕請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の燐光発光剤を製造するための方法であって、

ピコリン酸構造含有重合体と、金属錯体とを反応させることを特徴とする燐光発光剤の製造方法。

〔6〕金属錯体が、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Ir$ 、 $Ru$ 、 $Os$ 、 $Re$  よりなる群から選ばれた金属原子を中心金属とする金属錯体であることを特徴とする請求項 5 に記載の燐光発光剤の製造方法。

〔7〕請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の燐光発光剤および有機溶剤を含有することを特徴とする発光性組成物。

〔8〕有機エレクトロルミネッセンス素子用に用いられることを特徴とする請求項 7 に記載の発光性組成物。

〔9〕少なくとも陽極層と、請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の燐光発光剤を含有する材料から得られる発光層と、陰極層とを有することを特徴とする有機

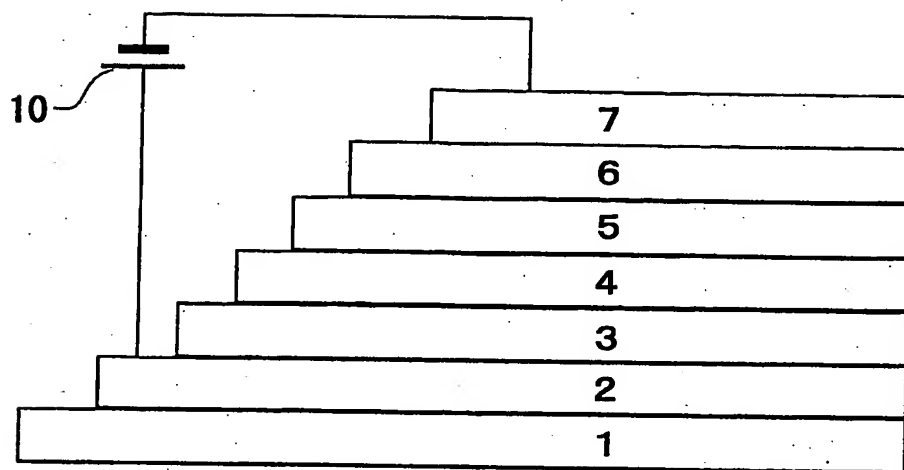
エレクトロルミネッセンス素子。

〔10〕陽極層と、正孔輸送層と、銅フタロシアニン層と、発光層とがこの順に積層されてなるものであることを特徴とする請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔11〕請求項7または請求項8に記載の発光性組成物よりなる発光層を有することを特徴とする請求項9または請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔12〕発光層を形成すべき基体の表面に、請求項7または請求項8に記載の発光性組成物を塗布して加熱処理することにより発光層を形成する工程を経ることによって得られるものであることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/02207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C08F8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C08F8/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 01/041512 A1 (The University of Southern California), 07 June, 2001 (07.06.01), & JP 2003-515897 A	1-3, 5-12 4
Y A	WO 02/15645 A1 (The Trustees of Princeton University), 21 February, 2002 (21.02.02), & AU 2001-083274 A	1-3, 5-12 4
Y	US 5529853 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 June, 1996 (25.06.96), & JP 6-283268 A	1-3, 5-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 May, 2003 (21.05.03)

Date of mailing of the international search report  
03 June, 2003 (03.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02207

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Nobuyuki HIGASHIYAMA, "Effects of Zinc(II) on Fluorescence Properties of Divalent Europium-poly(Methacrylate Containing 15-crown 5 Structure), Complex", Chemistry Letters, 1990, pages 2029 to 2032	1-3, 5-12
Y	US 2002/0022149 A1 (Teruichi WATANABE), 21 February, 2002 (21.02.02), & JP 2001-313177 A	10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C08F8/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C08F8/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	WO 01/041512 A1 (The University of Southern California) 2001. 06. 07 & JP 2003-515897 A	1-3, 5-12 4
Y A	WO 02/15645 A1 (The Trustees of Princeton University) 2002. 02. 21 & AU 2001-083274 A	1-3, 5-12 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子



4 V

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)